IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

2 2 2

IN RE APPLICATION OF: Makoto OUCHI, et al.				GAU:				
SERIAL NO: NEW APPLICATION			EXAMINER:					
FILED:	HEREWITH							
FOR:	POLYLACTIC ACID COMPOSITE MATERIAL AND MOLDED BODY							
REQUEST FOR PRIORITY								
	ONER FOR PATENTS RIA, VIRGINIA 22313							
SIR:	·							
	efit of the filing date of U.S as of 35 U.S.C. §120.	, filed	, is claimed pursuant to the					
☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S §119(e): <u>Application No.</u> <u>Date Filed</u>								
Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.								
In the matter	of the above-identified app	lication for patent, notice is he	reby given	that the applicants claim as priority:				
COUNTRY Japan		<u>APPLICATION NUMBER</u> 2002-207250		MONTH/DAY/YEAR uly 16, 2002				
•	oies of the corresponding Co abmitted herewith	onvention Application(s)						
□ will t	ne submitted prior to payme	ent of the Final Fee						
□ were	filed in prior application Se	erial No. filed						
were submitted to the International Bureau in PCT Application Number Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.								
☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and								
☐ (B) Application Serial No.(s)								
☐ are submitted herewith								
	will be submitted prior to	payment of the Final Fee						
			Respectful	ly Submitted,				
			OBLON, S MAIER &	SPIVAK, McCLELLAND, NEUSTADT, P.C.				
			Norman F. Registratio	Oblon on No. 24,618				
228	50		C.	Irvin McClelland				
Tel. (703) 413-3000			Registration Number 21,124					

Tel. (703) 413-3000 Fax. (703) 413-2220 (OSMMN 05/03)

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月16日

出願番号

Application Number:

特願2002-207250

[ST.10/C]:

[JP2002-207250]

出,願、人

Applicant(s): 株式会

株式会社豊田中央研究所

2003年 5月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

P02-00730

【提出日】

平成14年 7月16日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C08L 67/00

C08K 3/34

C08K 5/17

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所内

【氏名】

大内 誠

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所内

【氏名】

岡本 浩孝

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所内

【氏名】

中野充

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所内

【氏名】

臼杵 有光

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】

金森 健志

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】

浦山 裕司

【発明者】。

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 奥山 久嗣

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 稲生 隆嗣

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 磯部 泰充

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100089978

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸複合材料及び成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクと、を含有することを特徴とするポリ乳酸複合材料。

【請求項2】 ウィスカー及び/又はEPDM系樹脂を更に含有することを 特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸複合材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のポリ乳酸複合材料を成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸複合材料及びそれを用いた成形体に関する。

[0002]

【従来の技術】

ポリ乳酸は、微生物や酵素の働きにより分解される性質、いわゆる生分解性を 示し、その分解生成物は人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になることから、医 療用材料や汎用樹脂の代替物として注目されている。

[0003]

ポリ乳酸は結晶性樹脂であるが、その結晶化速度は遅く、実際には非晶性樹脂に近い挙動を示す。すなわち、ガラス転移温度付近で急激に且つ極度に軟化するため(通常、弾性率1/100未満)、耐熱性、成形性、離型性、耐衝撃性などの点で十分な特性を得ることが困難であった。

[0004]

そこで、かかる問題点を改善すべく、上記特性を付与するための様々な方法が 提案されている。例えば、特開平6-299054号公報においてはポリ乳酸に 高級脂肪酸のビスアミドを添加することによって、ブロッキングを防止し成形性 を付与すること、特開平8-27363号公報においてはポリ乳酸を主成分とす る熱可塑性ポリマー組成物に脂肪酸アミドを添加することによって離型性と成型 加工性を付与すること、特開平8-183898号公報においては乳酸を主成分 とする重合体に脂肪酸アミドなどを添加することによって分解速度を抑制するこ とが開示されている。

[0005]

また、特開平9-278991号公報には、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルに脂肪族カルボン酸アミドなどの透明核剤を添加することによって、透明性及び耐熱性(結晶性)を併有する成形体が得られることが記載されている。

[0006]

しかしながら、上記公報記載のようにポリ乳酸に脂肪酸アミドを添加するといった従来の方法の場合、脂肪族カルボン酸アミドなどの添加による結晶化速度の向上は認められるもののその効果は未だ十分ではなく、このため十分な結晶化度を有する成形体を得るためには成形後に熱処理する必要があった。また、結晶化度が低いため、例えば射出成形の際に金型内での結晶固化が不十分となり、その結果、十分な離型性が得られず、さらには離型時に成形体が変形しやすくなるなどの欠点があった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、結晶化速度が十分に速く、耐熱性、成形性及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用なポリ乳酸複合材料及びそれを用いた成形体を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクと、をポリ乳酸に添加した場合に、結晶化速度が十分に向上し、耐熱性、成形性及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用なポリ乳酸複合材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009]

すなわち、本発明のポリ乳酸複合材料は、ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクと、を含有することを特徴とするものである。

[0010]

また、本発明のポリ乳酸複合材料は、上記組成に加えてウィスカー及び/又は EPDM系樹脂を含有することが好ましい。

[0011]

更に、本発明の成形体は、上記本発明のポリ乳酸複合材料を成形して得られる ものである。

[0012]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0013]

本発明のポリ乳酸複合材料は、ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクと、を含有することを 特徴とするものである。

[0014]

先ず、本発明にかかるポリ乳酸について説明する。前記ポリ乳酸は、下記一般 式(1):

[0015]

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
\hline
O & C & C \\
\hline
O & H & n
\end{array}$$
(1)

(式中、nは整数を表す)

で表される繰り返し単位を有するポリマーである。当該ポリ乳酸の重量平均分子 量は特に制限されないが、好ましくは10,000以上であり、より好ましくは 50,000以上であり、さらに好ましくは100,000以上である。ポリ乳酸の重量平均分子量が前記下限値未満であると、強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にある。また、ポリ乳酸の重量平均分子量は、成形時の流動性の点から400,000以下であることが好ましい。

[0016]

ポリ乳酸の重合方法は特に制限されず、D-乳酸、L-乳酸の直接重合でもよく、乳酸の環状2量体であるD-ラクチド、L-ラクチド、meso-ラクチドの開環重合であってもよい。また、ポリ乳酸が上記D-体原料とL-体原料との共重合体である場合、D-体原料又はL-体原料のうちの一方の含有割合が90mo1%以上であることが好ましく、95mo1%以上であることがより好ましく、98mo1%以上であることがさらに好ましい。D-体又はL-体のうちの双方が90mo1%未満であると、立体規則性の低下により結晶化が阻害され、本発明により得られる効果が十分に発現しない傾向にある。

[0017]

このようにして得られるポリ乳酸は光学異性を示すが、当該ポリ乳酸はD-体、L-体、DL-体のいずれであってもよい。また、構成成分の主体がD-体であるポリ乳酸と、構成成分の主体がL-体であるポリ乳酸とが任意の割合でブレンドされたものを用いてもよい。

[0018]

さらに、本発明にかかるポリ乳酸においては、乳酸又はラクチドに加えて、グリコリド、カプロラクトン等の他の重合性単量体を更に重合させて共重合体としてもよい。また、当該他の重合性単量体の単独重合により得られるポリマーをポリ乳酸とブレンドしてもよい。なお、当該他の重合性単量体に由来する重合鎖がポリマー全量に占める割合は、モノマー換算で50mo1%以下であることが好ましい。

[0019]

本発明のポリ乳酸複合材料においては、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクとが上記のポリ乳酸中に分散される。これにより、ポリ乳酸の結晶核の生成及び結晶成長の促進における相

乗効果が得られ、ポリ乳酸の結晶化速度を十分に向上させることができ、耐熱性 、成形性及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用である。

[0020]

次に、本発明にかかるアミド基を有する低分子化合物について説明する。前記アミド基を有する低分子化合物としては、脂肪族モノカルボン酸アミド、Nー置換脂肪族モノカルボン酸アミド、Nー置換脂肪族カルボン酸アミド、Nー置換尿素類などの脂肪族カルボン酸アミドや、芳香族カルボン酸アミド、あるいは水酸基をさらに有するヒドロキシアミドなどが挙げられ、これらの化合物が有するアミド基は1個でも2個以上でもよい。これらの中でも、ビスアミドは結晶化速度をより向上させることができる点で好ましく、また、ヒドロキシアミドはポリ乳酸中での安定性に優れ、耐熱性をさらに高めることができる点で好ましい。さらに、ビスヒドロキシアミドは、ビスアミド及びヒドロキシアミドを用いた場合に得られるそれぞれの効果を同時に得ることができる点で特に好ましい。

[0021]

アミド基を有する低分子化合物の具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、乳酸アミド、Nーオレイルパルミチン酸アミド、Nーオレイルオレイン酸アミド、Nーステアリルオレイン酸アミド、Nーステアリルステアリン酸アミド、Nーステアリルステアリン酸アミド、Nーステアリルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスズー12ーヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスー12ーヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビストアリン酸アミド、ベキサメチレンビストアリン酸アミド、ベキサメチレンビストアリン酸アミド、ベキサメチレンビストアリン酸アミド、ヘキサメチレンビストアリン酸アミド、ヘキサメチレンビストアリン酸アミド、ヘキサメチレンビストアリン酸アミド、ヘキサメチレンビストアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス

12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド 、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸ア ミド、N, N'‐ジステアリルセバシン酸アミド、N, N'‐ジステアリルイソフ タル酸アミド、N, N'ージステアリルテレフタル酸アミド、ステアリン酸モノ エタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノエタノー ルアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンステアリン酸ア ミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド、N-ブチル-N'-ステアリル尿 素、N-プロピル-N'-ステアリル尿素、N-ステアリル-N'-ステアリル尿 素、N-フェニル-N'-ステアリル尿素、キシレンビスステアリル尿素、トル イレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメ タンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素などを例示するこ とができる。これらの中でも、乳酸アミド、エチレンビス-12-ヒドロキシス テアリン酸アミド、メチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ヘキ サメチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、ステア リン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モ ノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンステ アリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミドが特に好ましい。

[0022]

また、アミド基を有する低分子化合物の分子量は、好ましくは1,000以下であり、より好ましくは100~900である。当該低分子化合物の分子量が1,000を超えると、ポリ乳酸との相溶性が低下して、分散性が低下したり成形体からブリードアウトしたりする傾向にある。

[0023]

また、アミド基を有する低分子化合物の融点は、好ましくは20~230℃である。当該低分子化合物の融点が20℃未満であると成形体からブリードアウトして成形体の外観が損なわれる傾向にあり、他方、230℃を超えると一般的な成形加工条件では溶融させにくいため、成形加工性が低下する傾向にある。

[0024]

さらに、アミド基を有する低分子化合物の含有量は、本発明のポリ乳酸複合材料中において、0.1~10重量%であることが好ましく、0.1~8重量%であることがより好ましく、0.5~8重量%であることがさらに好ましく、0.5~5重量%であることが最も好ましい。アミド基を有する低分子化合物の含有量が前記下限値未満であると、剛性及び結晶化速度の向上の程度が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、可塑剤的作用が過剰に強く発現するようになるため、剛性が低下する傾向にある。

[0025]

次に、本発明にかかる有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物について説明する。前記有機化された層状粘土鉱物は、一般的な層状粘土鉱物を有機化して用いることができる。また、このような有機化された層状粘土鉱物は、市販されており、このような市販品としては、Southern Clay Products、コープケミカル株式会社等から販売されているものがある。

[0026]

前記一般的な層状粘土鉱物としては特に制限されないが、具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト族;カオリナイト、ハロサイト等のカオリナイト族;ジオクタヘドラルバーミキュライト、トリオクタヘドラルバーミキュライト等のバーミキュライト族;テニオライト、テトラシリシックマイカ、マスコバイト、イライト、セリサイト、フロゴバイト、バイオタイト等のマイカ等が挙げられる。これらの層状粘土鉱物は、天然鉱物であってもよく、水熱合成、溶融法、固相法等による合成鉱物であってもよい。また、本発明では、上記の層状粘土鉱物のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、層状粘土鉱物の陽イオン交換容量は30~300meq/100gであることが好ましい。

[0027]

本発明において有機化とは、有機物を層状粘土鉱物の層間及び/又は表面に物理的、化学的方法(好ましくは化学的方法)により吸着及び/又は結合させることを意味する。このような有機化には、有機オニウム塩が用いられる。前記有機オニウム塩は、層状粘土鉱物を有機化してその層間距離を広げるものであり、こ

れによりポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、層状粘土鉱物と、タル クとの分散均一性を高めることができる。

[0028]

このような有機オニウム塩としては、具体的には、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機ピリジニウム塩、有機スルホニウム塩等が挙げられる。本発明で用いられる有機アンモニウム塩としては、例えば、NR4+X-[4個のRは同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、X-はカウンターイオンを表す]で表されるものである。ここで、有機オニウム塩の炭素数(4個のRの炭素数の総和)は6以上であることが好ましい。当該有機オニウム塩の炭素数が6未満であると、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広げられず、層状粘土鉱物をポリ乳酸中に均一に分散することが困難となる傾向にある。また、Rがアルキル基の場合、当該アルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては水酸基が好ましい。さらに、X-で表されるカウンターイオンとしては、例えばC1-、Br-などのハロゲンイオンが挙げられる。

[0029]

上記 NR_4 *で表される有機アンモニウムイオンの特に好ましい例として、下記一般式(2)又は(3)で表されるものを挙げることができ、これらは1種を単独で用いてもよく、両者を併用してもよい。

[0030]

【化2】

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
R^{2} \\
N \\
\hline
 \begin{pmatrix} CH_{2} \\
 \end{pmatrix}_{I} \\
OH
\end{array}$$
(2)

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、1は $6\sim2$ 2の整数を表す。]

[0031]

【化3】

[式中、 R^4 及び R^5 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、 R^4 と R^5 との合計の炭素数は6以上であり、m及びnは同一でも異なっていてもよく、 $1\sim20$ の整数を表す。]

[0032]

上記一般式(2)中、R¹、R²又はR³は水素原子又はアルキル基を表す。かかるアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖又は分岐鎖状のハナル基、直鎖又は分岐鎖状のアチル基、直鎖又は分岐鎖状のアチル基、直鎖又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基、直鎖又は分岐鎖状のオクタデシル基をが挙げられるが、当該アルキル基の炭素数は1~4であることが好ましい。アルキル基の炭素数が前記上限値を超えると有機オニウム塩の合成が困難となる傾向にある。

[0033]

また、上記一般式(2)中、1はメチレン基(-CH₂-)の重合度を表し、6~22、好ましくは8~18の整数である。1が6未満であると、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広がらず、ポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物と層状粘土鉱物とタルクとの分散均一性が低下する傾向にある。他方、1が22を越えると、有機オニウム塩の合成が困難となる傾向にある。

[0034]

また、上記一般式 (3) 中、 R^4 及び R^5 は水素原子又はアルキル基を表す。かかるアルキル基としては、一般式 (2) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 の説明において例

示されたアルキル基が挙げられる。一般式(3)中の R^4 及び R^5 は同一でも異なっていてもよいが、それらの合計の炭素数は、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。 R^4 と R^5 との合計の炭素数が6未満であると、層状粘土鉱物の層間距離が十分に広がらず、ポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物と層状粘土鉱物とタルクとの分散均一性が低下する傾向にある。例えば R^4 が水素原子で R^5 がドデシル基である化合物、 R^4 がメチル基で R^5 がオクタデシル基である化合物、 R^4 及び R^5 がオクタデシル基である化合物は、上記の条件を満たす化合物として好ましく用いられる。

[0035]

また、上記一般式(3)中、m及びnはオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)の重合度を表し、1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~5の整数であり、特に好ましくは1である。m又はnが20を越えると、層状粘土鉱物の親水性が過剰に高くなり、調整が困難となる傾向にある。なお、m及びnは同一でも異なっていてもよい。

[0036]

また、本発明では、上記一般式(2)又は(3)中のN(窒素原子)がP(リン原子)で置換された有機ホスホニウム塩を用いることもできる。

[0037]

本発明では、水酸基を有する有機オニウム塩と水酸基を有さない有機オニウム塩とを併用することも可能であるが、この場合、水酸基を有する有機オニウム塩の配合割合は、有機オニウム塩全量を基準として5mo1%以上であることが好ましく、10mo1%以上であることがより好ましく、15mo1%以上であることが更に好ましい。水酸基を有する有機オニウム塩の配合割合が5mo1%未満であると、ポリ乳酸又はその重合性単量体(乳酸、ラクチド)との親和性が不十分となり、これらが層状化合物の層間に安定的に保持されにくくなる傾向にある。

[0038]

また、有機オニウム塩の含有量は、層状粘土鉱物100重量部に対して10~ 150重量部であることが好ましく、20~100重量部であることがより好ま しい。当該有機オニウム塩の含有量が前記下限値未満であると、層状粘土鉱物の 層間距離が十分に広げられず、ポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物と層状 粘土鉱物とタルクとの分散均一性が低下する傾向にあり、他方、前記上限値を超 える場合には物理吸着によって導入される有機オニウム塩の量が増加してポリ乳 酸複合材料の物性が損なわれる(例えば脆化)傾向にある。

[0039]

また、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物の層間距離は、各層の重心間の平均距離を基準として2.9 n m以上であることが好ましく、10 n m以上であることがより好ましい。層状化合物の層間距離が2.9 n m未満であると、ポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物と層状粘土鉱物とタルクとの分散均一性が低下し、結晶化促進効果が低下する傾向にある。

[0040]

前記有機化された層状粘土鉱物の含有量は、本発明のポリ乳酸複合材料中において、0.01~10重量%であることが好ましく、0.01~5重量%であることがより好ましく、0.1~5重量%であることがさらに好ましく、0.3~3重量%であることが最も好ましい。前記層状粘土鉱物の含有量が前記下限値未満であると、剛性及び結晶化速度の向上の程度が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超える場合には、ポリ乳酸が脆化し、衝撃強度が著しく低下する傾向にある。

[0041]

次に、本発明にかかるタルクについて説明する。前記タルクは、耐熱性に優れ 化学的に安定な鉱物であり、その組成は特に限定されないが、本発明のポリ乳酸 複合材料中にできるだけ分散させるために、その平均粒径は小さいほど好ましく 具体的には、30μm以下であることが好ましく、15μm以下であることがよ り好ましく、7.0μm以下であることが特に好ましい。また、このようなタル クは、樹脂との接着性を向上させるために表面処理を施していてもよい。このよ うなタルクは、市販されており、日本タルク、富士タルク工業等から販売されて いるものがある。

[0042]

前記タルクの含有量は、本発明のポリ乳酸複合材料中において、0.1~40 重量%であることが好ましく、0.1~30重量%であることがより好ましく、0.5~20重量%であることがさらに好ましく、0.1~20重量%であることが最も好ましい。前記タルクの含有量が前記下限値未満であると、結晶化速度の向上の程度が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超える場合には、ポリ乳酸が脆化し、衝撃強度が著しく低下する傾向にある。

[0043]

本発明のポリ乳酸複合材料は、前記組成に加えてウィスカー及び/又はEPD M系樹脂を更に含有していることが好ましい。本発明のポリ乳酸複合材料は、更に、ウィスカーを加えることにより耐熱性がより向上する傾向にあり、また、軟質ゴムであるEPDM系樹脂を加えることにより耐熱性を十分に保持したまま耐衝撃性がより向上する傾向にある。

[0044]

本発明にかかるウィスカーは繊維状無機充填剤であり、例えば、ウォラストナイト、セピオライト、アスベスト、ゾノライト、エレスタダイト、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、二ホウ化チタン、αーアルミナ、クリソタイルからなるウィスカーが挙げられる。この中でも、ウォラストナイト、チタン酸カリウムからなるウィスカーが好適に用いられる。

[0045]

また、このようなウィスカーとしては、アスペクト比(繊維の長さ/繊維の直径)が好ましくは $5\sim200$ 、より好ましくは $5\sim100$ のものが用いられる。アスペクト比が5未満であると、補強効果が不十分となる傾向にあり、他方、アスペクト比が200を超えると、分散性が低下し強度が不均一となる傾向にある。なお、本発明にかかるウィスカーは針状の単結晶物質であることが好ましく、断面積が 8×10^{-5} i n^2 以下でかつ長さが断面の平均直径の10 倍以上の単結晶であることがより好ましい。このようなウィスカーは市販されており、関西マテック、大塚化学等から販売されているものがある。

[0046]

前記ウィスカーの含有量は、本発明のポリ乳酸複合材料中において、0.1~40重量%であることが好ましく、0.1~30重量%であることがより好ましく、1~30重量%であることがさらに好ましく、5~30重量%であることが最も好ましい。前記ウィスカーの含有量が前記下限値未満であると、耐熱性の更なる向上効果が得られにくくなる傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、ポリ乳酸が脆化し、衝撃強度が著しく低下する傾向にある。

[0047]

次に、本発明にかかるEPDM系樹脂について説明する。前記EPDM系樹脂は、ゴム成分としてEPDM(エチレンとプロピレンと少量の第三成分を含む3元重合体)を含有していればよく、EPDM系樹脂中においてEPDM成分が50重量%~95重量%含まれていることが好ましい。前記EPDM成分が、50重量%未満であると衝撃強度改善効果が得られにくくなる傾向にあり、他方、95重量%を超えるとポリ乳酸との相溶性が悪くなり、ポリ乳酸複合材料が脆くなる傾向にある。また、ポリ乳酸との相溶性を向上させるために他の複数の成分がブレンド及び/又は共重合されていることが好ましく、特にポリ乳酸との相溶性の高いアクリル成分が、EPDM系樹脂中において5重量%~20重量%含まれていることがより好ましい。

[0048]

前記EPDM系樹脂の含有量は、本発明のポリ乳酸複合材料中において、1~80重量%であることが好ましく、1~70重量%であることがより好ましく、5~60重量%であることがさらに好ましく、10~50重量%であることが最も好ましい。前記EPDM系樹脂の含有量が前記下限値未満であると、衝撃強度改善効果が得られにくくなる傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、耐熱性が著しく低下する傾向にある。

[0049]

なお、本発明のポリ乳酸複合材料においては、その特性を損なわない限りにおいて、他の添加剤としてさらに可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤、末端封止剤等を添加し

てもよい。

[0050]

次に、本発明のポリ乳酸複合材料の製造方法について説明する。本発明にかかる第1の製造方法は、有機オニウム塩で層状粘土鉱物を有機化する有機化工程と、有機化工程で得られる層状粘土鉱物とポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物とタルクとを溶融混練する溶融混練工程とを含むものである。なお、前記溶融混練工程においては、有機化工程で得られる層状粘土鉱物の代わりに市販の有機化された層状粘土鉱物を用いることも可能であり、この場合には有機化工程は不要である。また、耐熱性、耐衝撃性を更に向上させるために、ウィスカー及び/又はEPDM系樹脂を溶融混練工程において更に加えることもできる。

[0051]

これにより、ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクとが十分に均一に混合されるので、耐熱性、成形性及び離型性に優れた本発明のポリ乳酸複合材料を容易に且つ確実に得ることができる。

[0052]

前記有機化工程は、例えば本出願人により特許第2627194号公報に開示されている方法を採用することができる。すなわち、層状粘土鉱物中の無機イオンを、有機オニウム塩から生じる有機オニウムイオン(例えば有機アンモニウム塩においては有機アンモニウムイオン)によりイオン交換することによって、層状粘土鉱物の有機化を行うことができる。

[0.053]

より具体的には、例えば有機アンモニウム塩を用いる場合には、次のような方法により有機化を行うことができる。すなわち、塊状の層状粘土鉱物を用いる場合は、先ずこれをボールミル等により粉砕し粉体化する。次いで、ミキサー等を用いてこの粉体を水中に分散させ層状粘土鉱物の水分散物を得る。これとは別に、有機アミン及び塩酸等の酸を水に加えて、有機アンモニウム塩の水溶液を調整する。この水溶液を上記層状粘土鉱物の水分散物に加え混合することにより、層状粘土鉱物中の無機イオンが有機アンモニウム塩から生じた有機アンモニウムイ

オンによりイオン交換される。この混合物から水を除去することにより有機化された層状粘土鉱物を得ることができる。

[0054]

有機アンモニウム塩や層状粘土鉱物の分散媒体としては、水以外にもメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール及びこれらの混合物、並びにこれらと水との混合物を使用することができる。

[0.055]

次に、溶融混練工程において、有機化工程で得られる層状粘土鉱物と、ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、タルクとを溶融混練することによって、本発明のポリ乳酸複合材料が得られる。

[0056]

溶融混練工程における温度は特に制限されないが、好ましくは150~250 ℃である。当該温度が前記下限値未満であると、ポリ乳酸の溶融が不十分となり、アミド基を有する低分子化合物と、有機化された層状粘土鉱物と、タルクとがポリ乳酸中に均一に分散しにくくなる傾向にある。また、当該温度が前記上限値を超えると、ポリ乳酸の分子量が低下してポリ乳酸複合材料の物性が損なわれる(例えば脆化)傾向にある。

[0057]

また、溶融混練工程の際には、本出願人により国際公開WO99/50340 号公報に開示されている方法に準じて行うことが好ましい。すなわち、高樹脂換算圧力、高総せん断量、高せん断エネルギーを加えることが可能なスクリューを備える二軸混練機を用い、樹脂換算圧力の平均値が 5×10^4 Pa以上、最大値が 1×10^5 Pa、総せん断量が $10^5\sim10^7$ 、総せん断エネルギーが $10^{10}\sim10^4$ Paの条件下で、有機化された層状粘土鉱物と、ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、タルクとを溶融混練することによって、これらの分散均一性を十分に高めることができる。

[0058]

また、本発明にかかる第2の製造方法は、有機オニウム塩で層状粘土鉱物を有機化する有機化工程と、有機化工程で得られる層状粘土鉱物と、L-乳酸、D-

乳酸、Lーラクチド、Dーラクチド及びmesoーラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性単量体と、アミド基を有する低分子化合物と、タルクとを混合し、当該重合性単量体を重合させてポリ乳酸を生成させる重合工程とを含むものである。これにより、生成したポリ乳酸中に、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクとが十分に均一に分散するので、耐熱性、成形性及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用な本発明のポリ乳酸複合材料を容易に且つ確実に得ることができる。なお、前記有機化工程で得られる層状粘土鉱物の代わりに市販の有機化された層状粘土鉱物を用いることもでき、この場合には有機化工程は不要である。また、耐熱性、耐衝撃性を付与するために、ウィスカー及び/又はEPDM系樹脂を溶融混練工程において、更に加えることもできる。第2の製造方法にかかる有機化工程は、上記した第1の製造方法にかかかる有機化工程と同様にして行うことができる。

[0059]

次に、重合工程において、有機化工程で得られる層状粘土鉱物又は市販の有機化された層状粘土鉱物と、L-乳酸、D-乳酸、L-ラクチド及びD-ラクチドからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性単量体とを混合し、重合性単量体を重合させることによって、ポリ乳酸が生成する。ここで、L-乳酸及び/又はD-乳酸を用いる場合にはこれらの直接重縮合によりポリ乳酸が生成し、他方、L-ラクチド及び/又はD-ラクチドを用いる場合にはこれらの開環重合によりポリ乳酸が生成する。

[0060]

重合工程は、所定の触媒を用いて行ってもよく、無触媒下で行ってもよい。触媒としては、具体的には、オクチル酸スズ、塩化スズ、塩化亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられ、その使用量は重合性単量体100重量部に対して0.001~1重量部であることが好ましい。また、重合工程における反応温度は100~200℃であることが好ましい。

[0061]

なお、重合性単量体の重合は、通常、系中に含まれる水酸基を反応点として開始するが、有機オニウム塩が水酸基を有する場合には、重合工程において当該水酸基を反応点として重合性単量体の重合が開始するので、クレイの分散性が向上し、耐熱性、成形性及び離型性をより高めることができる。

[0062]

次に、本発明の成形体について説明する。本発明の成形体は、前述の通り、本発明のポリ乳酸複合材料を用いて得られるものである。本発明の成形体の形状、厚みなどは特に制限されず、射出成形品、押出成形品、圧縮成形品、ブロー成形品、シート、フィルム、糸、ファブリックなどのいずれでもよい。より具体的には、バンパー、ラジエーターグリル、サイドモール、ガーニッシュ、ホイールカバー、エアロパーツ、インストルメントパネル、ドアトリム、シートファブリック、ドアハンドル、フロアマットなどの自動車部品、家電製品のハウジング、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトルなどが挙げられる。また、本発明の成形体をシートとして使用する場合には、紙又は他のポリマーシートと積層し、多層構造の積層体として使用してもよい。

[0063]

また、本発明の成形体を製造するに際し、その成形方法は特に制限されず、射出が出成形、押出成形、プロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸などのいずれにも好適に使用することができる。また、成形時に樹脂材料の溶融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法(金型内結晶化法)の場合、従来の樹脂材料では生産性や操作性が悪く、さらには結晶化が不十分となって目的の成形体が得られないことがあるが、本発明のポリ乳酸複合材料を用いることによって成形体の製造を効率よく且つ確実に行うことができる。

[0064]

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明 は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0065]

実施例1

(ポリ乳酸、アミド基を有する低分子化合物、層状粘土鉱物及びタルクの混練)

スクリューを備える二軸押出機(日本製鋼所製TEX30α)を用い、あらか じめ予備乾燥したポリ乳酸(島津製作所製ラクティ#5400)に、エチレンビ スー12ーヒドロキシステアリン酸アミド、有機化された層状粘土鉱物(C1o isite30B, Southern Clay Products製)、タル ク (Micro Ace P-6, 平均粒径: 4. 0 μm, 日本タルク製)を添 加量がポリ乳酸複合材料中においてそれぞれ1重量%になるように添加した混合 物を、スクリュー回転数300rpm、樹脂温度200℃、樹脂供給速度5kg /hで溶融混練して目的の樹脂複合材料を得た。得られた樹脂複合材料をストラ ンド状に押し出した後、水で急冷し、ストランドカッターでペレットとした。こ のペレットを乾燥し絶乾状態にした後、射出成形機(日精樹脂工業社製PS40 E 2 A S E 及び F S 7 5型)を用い、金型温度、冷却時間を 3 通り(i)4 0 ℃ ,60秒、(ii)80℃,120秒、(iii)100℃,120秒の条件に変え て、角柱状試験片(80mm×10mm×4mm)を射出成形した。各成形条件 で得られた試験片のアニール処理時の変形度合及び成形性を、以下の基準により 評価した。また、(iii) 100℃, 120秒の成形条件の場合は、熱変形温度 も測定した。

[0066]

(射出成形性の評価)

(i)40℃,60秒の成形条件での評価

この条件においては、型内でほとんど結晶化しなかったため、アモルファス試験片が成形される。これをアニール処理(真空下、120℃, 2時間)し、結晶化させることにより試験片の変形度合を評価した。

〇=ほとんど変形しない(変形度1.0%未満)

 Δ =少し変形する(変形度1.0%~10%)

×=大きく変形する(変形度10%を超える)。

[0067]

(ii) 80℃, 120秒の成形条件での評価

試験片を型から取り出す際の成形性を評価した。型内での結晶化進行具合、8 0℃における弾性率が反映される。

- 〇=ほとんど変形せずに成形できる(変形度1.0%未満)
- △=型から取り出せるが、少し変形するため物性試験の評価が困難になる
- ×=型から取り出すのが困難で、成形できない。

[0068]

(iii) 100℃, 120秒の成形条件での評価

試験片を型から取り出す際の成形性を評価した。型内での結晶化進行具合、100℃における弾性率が反映される。

- 〇=ほとんど変形せずに成形できる(変形度1.0%未満)
- △=型から取り出せるが、少し変形するため物性試験の評価が困難になる
- ×=型から取り出すのが困難で、成形できない

この成形条件の場合は、熱変形温度(1.80MPa, ℃)を測定し、耐熱性を評価した。なお、測定方法は、JIS K7191に規定される方法(フラットワイズ法)に準拠して行った。以上により得られた結果を表1に示した。

[0069]

実施例2

タルクとして、MicroAceP-6の代わりにSG-95(平均粒径: 2. $5\mu m$,日本タルク製)を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例 1 と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例 1 と同様にアニール処理時の変形度合及び成形性を評価し、更に熱変形温度を測定した。得られた結果を表 1 に示した。

[0070]

実施例3

エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドの代わりにヘキサメチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて 実施例1と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例1と同様にアニール処理時 の変形度合及び成形性を評価し、更に熱変形温度を測定した。得られた結果を表 1に示した。

[0071]

実施例4

有機化された層状粘土鉱物としてCloisite30Bの代わりにCl2-Mtを用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例1と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例1と同様にアニール処理時の変形度合及び成形性を評価し、更に熱変形温度を測定した。得られた結果を表1に示した。

[0072]

なお、C12-Mtは、以下の方法により得た。すなわち、ナトリウム型モンモリロナイト(クニミネ工業製クニピアF、陽イオン交換容量:115meq/100g)100gを80℃の水5,000mlに分散させ、一方、ドデシルアンモニウムブロミド59.2gを80℃の水2000mlに溶解させた後、両者を混合してモンモリロナイトの有機化を行った。得られた有機化モンモリロナイトを80℃の水で3回洗浄し、凍結乾燥した後、これを粉砕することにより有機化された層状粘土鉱物であるC12-Mtを得た。

[0073]

比較例1

アミド基を有する低分子化合物、有機化された層状粘土鉱物及びタルクを加えずに、混練することなくポリ乳酸(島津製作所製ラクティ#5400)をそのまま用いて、実施例1と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例1と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例1と同様にアニール処理時の変形度合及び成形性を評価し、更に熱変形温度を測定した。得られた結果を表1に示した。なお、熱変形温度の評価では、試験片が作製できなかったため測定値が得られなかった。

[0074]

比較例2

有機化された層状粘土鉱物を加えなかった以外は実施例1と同様にしてポリ乳

酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例1と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例1と同様にアニール処理時の変形度合及び成形性を評価し、更に熱変形温度を測定した。得られた結果を表1に示した。

[0075]

【表1】

成形条件	金型温度:40℃	金型温度:80℃	金型温	度:100℃
	冷却時間:60秒	冷却時間:120秒	冷却時間:120秒	
評価対象	アニール処理時の変	成形性	成形性	熱変形温度
	形度合			(1.80MPa,℃)
実施例1	0	0	0 .	6 8
実施例2	0	Ο,	0	7 0
実施例3	0	0	0	68
実施例4	0	. 0	0	67
比較例1	×	×	×	
比較例2	· △	Δ	0	6 3

[0076]

実施例5

エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドの含有量を1 重量%、有機化された層状粘土鉱物の含有量を0. 5 重量%、タルクの含有量を5 重量%とした以外は実施例1と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。このペレットを乾燥し絶乾状態にした後、射出成形機(日精樹脂工業社製PS40E2ASE及びFS75型)を用い、金型温度100℃、冷却時間120秒の条件で角柱状試験片(80 mm $\times 10$ mm $\times 4$ mm)を射出成形した。得られた角柱状試験片の熱変形温度(0. 45 MPa, $\mathbb C$)、Izod 衝撃値(J/m)を測定し、得られた結果を表2 に示した。なお、熱変形温度は実施例1 と同様の方法により測定し、Izod 衝撃値はASTM D256 に規定される方法に準じてアイゾット衝撃

試験により測定した。

[0077]

実施例6

前記アミド基を有する低分子化合物、層状粘土鉱物及びタルクに加えて、更に 10重量%のウィスカー(ウォラストナイト KAP-150、関西マテック製)を加えた以外は、実施例5と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例5と同様にして角柱状試験片を成形し、 実施例5と同様に熱変形温度、 I z o d 衝撃値を測定した。 得られた結果を表 2 に示した。

[0078]

実施例7

前記アミド基を有する低分子化合物、層状粘土鉱物及びタルクに加えて、更に 10重量%のEPDM系樹脂(E700N, EPDM/Acry1/Style ne=70/10/20, 宇部サイコン製)を加え、実施例5と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例5と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例5と同様に熱変形温度、Izod衝撃値を測定した。得られた結果を表2に示した。

[0079]

<u>実施例 8</u>

前記アミド基を有する低分子化合物、層状粘土鉱物及びタルクに加えて、更に、10重量%のウィスカー(ウォラストナイトKAP-150、関西マテック製)、10重量%のEPDM系樹脂(E700、EPDM/Acryl/Stylene=70/10/20、宇部サイコン製)を加え、実施例5と同様にしてポリ乳酸ペレットを得た。そして、得られたポリ乳酸ペレットを用いて実施例5と同様にして角柱状試験片を成形し、実施例5と同様に熱変形温度、Izod衝撃値を測定した。得られた結果を表2に示した。

[0080]

【表2】

評価対象	熱変形温度	Izod衝擊値	
	(0.45MPa,°C)	(J / m)	
実施例 5	1 2 1	2 2	
実施例6	133	1 7	
実施例 7	1 0 9	4 2	
実施例8	1 1 8	3 1	

[0081]

表1に示した結果から明らかなように、実施例1~4で得られた本発明のポリ乳酸複合材料においては、いずれもアミド基を有する低分子化合物と、層状粘土鉱物と、タルクとがポリ乳酸中に微細に分散しており、ポリ乳酸単独(比較例1)又はポリ乳酸とアミド基を有する低分子化合物とタルクとを混練したポリ乳酸複合材料(比較例2)に比べて耐熱性、成形性及び離型性が非常に向上していた

[0082]

また、表2に示した結果から明らかなように、ポリ乳酸にアミド基を有する低分子化合物と有機化された層状粘土鉱物とタルクとに加えて更にウィスカーを含有せしめることにより耐熱性が更に向上し、またEPDM系樹脂を含有せしめることにより耐衝撃性が更に向上し、ウィスカー及びEPDM系樹脂の両方を含有せしめることにより耐熱性が高水準に保持されたまま、耐衝撃性が更に向上することが確認された。

[0083]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、結晶化速度が向上し、耐熱性、成形性 及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用なポリ乳酸複合材料を 得ることが可能となる。従って、本発明のポリ乳酸複合材料を用いた本発明の成 形体は、バンパー、ラジエーターグリルなどの自動車部品、家電製品のハウジン グなどとして、非常に有用である。 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶化速度が十分に速く、耐熱性、成形性及び離型性に優れ、更にアニール処理時の変形抑制に有用なポリ乳酸複合材料及びそれを用いた成形体を提供すること。

【解決手段】 ポリ乳酸と、アミド基を有する低分子化合物と、有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物と、タルクと、を含有することを特徴とするポリ乳酸複合材料。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000003609]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

氏 名

株式会社豊田中央研究所